

Е. А. Ильина¹, Е. Д. Лялин^{1,2}, Б. Д. Антонов¹

¹ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,
г. Екатеринбург

² Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург

koksharova.zh@mail.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ $\text{Li}_{6.75-3x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}$ ($x=0-0.25$)

В представленной работе с помощью золь-гель метода синтеза получены твердые электролиты $\text{Li}_{6.75-3x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}$ ($x=0-0.25$). Изучены их фазовый состав и электропроводность. Согласно данным РФА, полученные твердые электролиты с $x>0.10$ содержали примесь в виде $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Показано, что состав $\text{Li}_{6.6}\text{Al}_{0.05}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}$ имеет наибольшую электропроводность при 25 °С, которая составляет $6.3 \cdot 10^{-4}$ См/см.

Ключевые слова: возобновляемая энергетика; химический источник тока; литий-ионная проводимость; твердые электролиты.

E. A. Il'ina¹, E. D. Lyalin^{1,2}, B. D. Antonov¹

¹ *Institute of High-Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Ekaterinburg*

² *Ural Federal University, Ekaterinburg*

ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF $\text{Li}_{6.75-3x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}$ ($x=0-0.25$) SOLID ELECTROLYTES

$\text{Li}_{6.75-3x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}$ ($x=0-0.25$) solid electrolytes have been obtained by sol-gel method. Their phase composition and conductivity have been studied. According to XRD analysis the obtained solid electrolytes with $x>0.10$ have impurity in the form of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. The $\text{Li}_{6.6}\text{Al}_{0.05}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}$ solid electrolyte has the highest total conductivity, $6.3 \cdot 10^{-4}$ S/cm at 25 °C.

Keywords: renewable energy; power sources; lithium-ion conductivity; solid electrolytes.

Твердые электролиты с гранатоподобной структурой считаются перспективными электролитическими материалами среди литиевых проводников для использования в высокоэнергетических литиевых и литий-ионных источниках тока, в том числе в полностью-твёрдофазных аккумуляторах [1]. Стоит отметить, что Li является наиболее перспективным анодным материалом для современных высокоэнергетических источников тока, благодаря высокой теоретической ёмкости (3860 мА ч/г), низкой плотности (0,59 г/см³), а также низкому электрохимическому потенциалу (–3.040 В vs. SHE). Однако проблема создания подобных источников тока долгое время заключалась в отсутствии литий-проводящего электролита, стабильного в контакте с данным анодом. В 2007 году было открыто соединение Li₇La₃Zr₂O₁₂ (LLZ), которое обладает не только высокой литий-ионной проводимостью, но также стабильно при контакте с металлическим литием [2]. Соединение LLZ имеет две структурные модификации: тетрагональную (проводимость составляет 10^{–6}–10^{–7} См/см при 25 °С) и кубическую (~10^{–4} См/см при 25 °С). Для стабилизации высокопроводящей кубической модификации LLZ необходимо допирование, например, Al, Ga, Sc, Y, Nb или другими элементами [1]. Синтез электролитов на основе Li₇La₃Zr₂O₁₂ с добавлением Nb считается одним из наиболее перспективных и осуществляется зачастую с помощью твёрдофазного метода с выдержкой при высоких температурах в течение длительного времени (например, при 1200 °С в течение 36 ч [3]). При этом происходит неконтролируемое внедрение в керамику алюминия из алуновых тиглей, приводящее к уплотнению материала и повышению его электропроводности. Согласно нескольким литературным источникам, в том числе [3], было установлено, что твёрдый электролит Li_{6.75}La₃Zr_{1.75}Nb_{0.25}O₁₂ имеет наибольшее значение литий-ионной проводимости в системе Li₇La₃Zr₂O₁₂ – Li₅La₃Nb₂O₁₂. Поэтому в представленной работе было проведено систематическое исследование фазового состава и электропроводности твёрдых электролитов в системе Li_{6.75–3x}Al_xLa₃Zr_{1.75}Nb_{0.25}O₁₂ (x = 0–0.25), синтезированных по золь-гель методу.

В качестве исходных материалов для синтеза твердых электролитов использовали Li_2CO_3 (ос.ч.), La_2O_3 (ч.д.а.), Nb_2O_5 (ос.ч.), $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.) и $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.). Подробная методика синтеза изложена в работе [4]. Отжиг проводили ступенчатым повышением температуры (700–900 °С, в течение 3 ч). Полученный порошок прессовали при давлении 240 МПа и спекали на воздухе при 1150 °С в течение 1 ч. Согласно данным РФА, синтезированные твердые электролиты имели кубическую структуру $Ia-3d$ (рис. 1). При введении $x > 0.10$ наблюдалось появление дополнительных пиков, относящихся к $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$; интенсивность примесных пиков увеличивалась с ростом добавки Al.

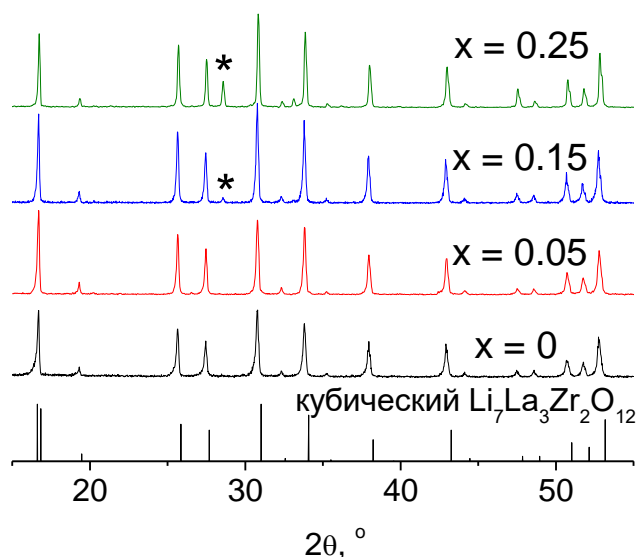


Рис. 1. Дифрактограммы твердых электролитов $\text{Li}_{6.75-3x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}$ ($x = 0-0.25$), * – $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$

На рис. 2 представлены температурные зависимости проводимости исследуемых твердых электролитов. Установлено, что введение Al приводит к росту электропроводности керамики при комнатной температуре с $4.0 \cdot 10^{-5}$ ($x = 0$) до $6.3 \cdot 10^{-4}$ См/см ($x = 0.05$). При дальнейшем увеличении содержания алюминия наблюдается снижение её значений. Наблюдаемое увеличение общей литий-ионной проводимости может быть связано с ростом относительной плотности (с 3.8 до 4.9 г/см³) или с уменьшением энергии активации (с 39.2 ± 1.0 до 27.2 ± 0.8 кДж/моль) твердых электролитов.

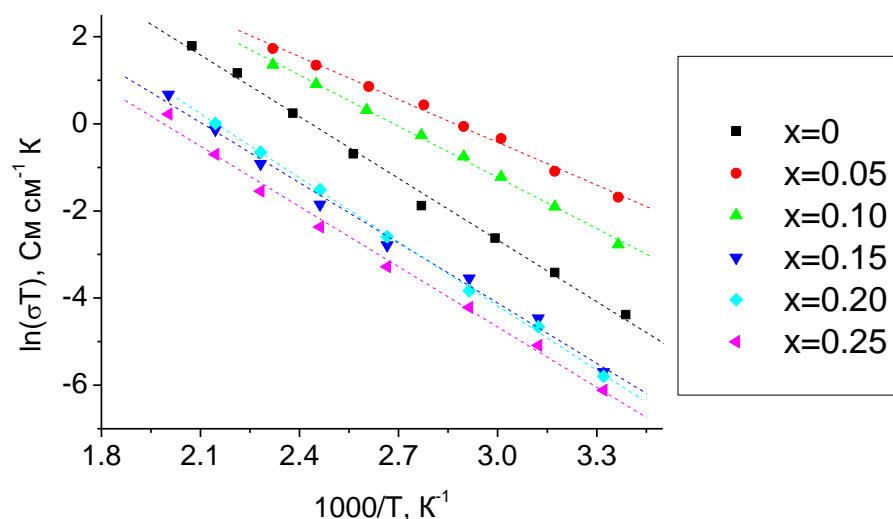


Рис. 2. Температурные зависимости проводимости твердых электролитов $\text{Li}_{6.75-3x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}$ в координатах Аррениуса

Таким образом, в ходе работы получен высокопроводящий твердый электролит $\text{Li}_{6.6}\text{Al}_{0.05}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}$, который может быть использован в литиевых и литий-ионных источниках тока.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Президента РФ № МК-1382.2019.3.

Список использованных источников

1. Ramakumar S., Deviannapoorani C., Dhivya L., Shankar L.S., Murugan R. Lithium garnets: synthesis, structure, Li⁺ conductivity, Li⁺ dynamics and applications // Prog. Mater. Sci. 2017. Vol. 88. P. 325–411. URL: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.04.007>
2. Murugan R., Thangadurai V., Weppner W. Fast Lithium Ion Conduction in Garnet-Type $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ // Angew. Chem. Int. Ed. 2007. Vol. 46. P. 7778–7781. DOI: 10.1002/anie.200701144
3. Ohta S., Kobayashi T., Asaoka T. High lithium ionic conductivity in the garnet-type oxide $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3(\text{Zr}_{2-x}\text{Nb}_x)\text{O}_{12}$ ($x = 0-2$) // J. Power Sources. 2011. Vol. 196. P. 3342–3345. doi: 10.1016/j.jpowsour.2010.11.089
4. Ильина Е. А., Лялин Е. Д., Антонов Б. Д., Панкратов А. А. Литийпроводящие твердые электролиты в системе $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ – $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$, синтезированные золь-гель методом // Журнал прикладной химии. 2019. Т. 92, № 12. С. 1543–1549.